

Original document

ADHESION IMPROVEMENT IN POLYIMIDE FILM AND POLYIMIDE FILM IMPROVED IN ITS ADHESION

Publication number: JP9048864

Publication date: 1997-02-18

Inventor: NAKADA MASAO; KATAOKA KOSUKE; NAGANO
KOSAKU

Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND

Classification:


- international: *C08J7/00; B05D3/08; B05D3/10; B05D3/12; B29C59/00;
B29C59/02; B29C59/08; B29C71/00; C08J7/02; C08J7/12;
H05K3/38; H05K1/03; B05D3/08; B05D3/10; B05D3/12;
B29C59/00; B29C59/02; B29C71/00; C08J7/00;
H05K3/38; H05K1/03; (IPC1-7): C08J7/02; C08J7/00*

- european:

Application number: JP19950219568 19950803

Priority number(s): JP19950219568 19950803

Also published as:

 US5861192 (A)

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error he](#)

Abstract of JP9048864

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve the problem that the conventional surface treatment cannot give high adhesion enough to meet the requirements in these recent years and give excellent improvement effect in adhesion. **SOLUTION:** A procedure step of fluid treatment where a polyimide film is wetted with water or an organic solvent and loaded with a physical or mechanical force, while it is wet and another procedure step of surface treatment of a polyimide film that is selected from the flame treatment, the alkali treatment, the coupling agent treatment or the surface treatment with fine particles of an abrasive jetted to the film surface are combined in an arbitrary order. The surface treatment machine 10 is used, the polyimide film 22 is allowed to run from the feeding device 18 to the winder 20 to continuously effect the surface treatment of the film, the fluid treatment, and the drying procedure.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-48864

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/02	CFG		C 0 8 J 7/02	CFGB
7/00	CFG		7/00	CFGA

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平7-219568

(22) 出願日 平成7年(1995)8月3日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 中田 雅郎

滋賀県大津市比叡辻1の25の1

(72) 発明者 片岡 孝介

滋賀県大津市比叡辻2-1-1

(72) 発明者 永野 広作

滋賀県大津市比叡辻2-1-1

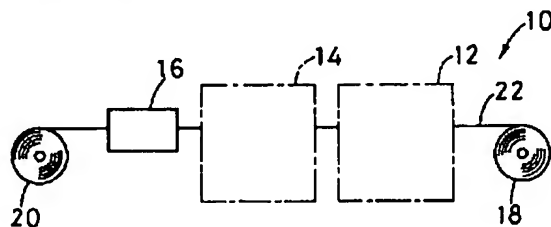
(74) 代理人 弁理士 橋本 高義

(54) 【発明の名称】 ポリイミドフィルムの接着性改善方法及び接着性を改善したポリイミドフィルム

(57) 【要約】

【課題】 従来行われている表面処理では近年の高接着化要求を満足するほどの十分な接着強度が得られないという問題を解決し、優れた接着性改善効果を得ることのできるポリイミドフィルムの接着性改善方法及び接着性を改善したポリイミドフィルムを提供することを目的とする。

【解決手段】 ポリイミドフィルムの表面を水若しくは有機溶剤又は該溶液でぬらした状態で物理的機械力を加えて処理する液処理工程と、火炎処理、アルカリ処理、カップリング剤処理又は細かい粒度の研削材をフィルム表面に高速投射することによる表面処理から選択される処理によりポリイミドフィルムの表面を処理する表面処理工程とを組み合わせ任意の順序で処理することとを特徴とし、例えば、図1に示す表面処理装置10を用い、繰り出し装置18から巻取り装置20へポリイミドフィルム22を走行させ、フィルムの表面を処理する表面処理工程から液処理工程、乾燥工程へ連続的に実施する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイミドフィルムの表面を水若しくは有機溶剤又は該溶液でぬらした状態で物理的機械力を加えて処理する液処理工程と、火炎処理、アルカリ処理、カップリング剤処理又は細かい粒度の研削材をフィルム表面に高速投射することによる表面処理から選択される処理によりポリイミドフィルムの表面を処理する表面処理工程とを組み合わせる任意の順序で処理することを特徴とするポリイミドフィルムの接着性改善方法。

【請求項2】 前記液処理工程の後に、該フィルム表面を乾燥させる乾燥工程を行うことを特徴とする請求項1に記載するポリイミドフィルムの接着性改善方法。

【請求項3】 前記液処理工程において、ポリイミドフィルムの表面を水若しくは有機溶剤又は該溶液でぬらした状態で物理的機械力を加えて処理した後に、該フィルム表面を前記有機溶剤と同じ又は異なる有機溶剤で処理し、その後、該フィルム表面を乾燥させる乾燥工程を行うことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載するポリイミドフィルムの接着性改善方法。

【請求項4】 前記アルカリ処理工程において、アルカリ処理を行った後、該フィルム表面のアルカリ溶液を洗浄することを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載するポリイミドフィルムの接着性改善方法。

【請求項5】 前記アルカリ処理工程において、アルカリ処理を行った後、該フィルム表面のアルカリ溶液を洗浄し、その後該フィルム表面を乾燥させる乾燥工程を行うことを特徴とする請求項4に記載するポリイミドフィルムの接着性改善方法。

【請求項6】 前記カップリング剤処理工程を行った後、該フィルム表面を乾燥させる乾燥工程を行うことを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載するポリイミドフィルムの接着性改善方法。

【請求項7】 前記研削材を高速投射する表面処理がサンドブラスト処理であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載するポリイミドフィルムの接着性改善方法。

【請求項8】 請求項1乃至請求項7のいずれかに記載するポリイミドフィルムの接着性改善方法により表面処理して得られることを特徴とする接着性を改善したポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリイミドフィルムの接着性改善方法及び接着性を改善したポリイミドフィルムに関し、更に詳しくは接着剤に影響を与えず、安定的に優れた接着性改善効果が得られるポリイミドフィルムの接着性改善方法及びかかる接着性改善方法により接着性を改善したポリイミドフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】通常、ポリイミドフィルムは、接着剤を

用いて金属箔（主に銅箔）と張り合わせたり、蒸着法、メッキ法、又はスパッタ法によりフィルム層と金属層からなる積層板に加工したりして、フレキシブルプリント配線板（以下、FPCと略す。）用途に用いられる。この際、ポリイミドフィルムはベースフィルムとして使用されるが、従来のポリイミドフィルムは表面が接着性に乏しいことが問題になっており、そのままでは製品の不良を生じる原因となる。

【0003】ところで、ポリイミドフィルムの表面の接着性が乏しい原因の1つは、ポリイミドフィルムの平滑な表面形状にあることが考えられる。詳しくは、ポリイミドフィルムの表面は、フィルムの製膜工程において溶液をキャストし縮重合させて製膜する結果、安定剤や添加剤等を混入した場合にも、フィルムの表面形状は平滑となる。そして、フィルムの表面形状が平滑であると、フィルムと接着剤との実接着面積が比較的小さくなってしまうことから、十分な接着強度が得られないと考えられる。

【0004】また、このようにして溶液キャスト法で得られたポリイミドフィルムの表面には、製膜時に混入された安定剤や添加物が優先的にブリードし、表面脆弱層（Weak Boundary Layer；以下、WBLという。）が形成されることや、この他にもWBL形成物としてオリゴマー等の低分子重合体の表面への移行が加速される場合があることが学術的に知られている。また、製膜工程中の設備から発生したり、大気中に存在する油分等の汚染物質がフィルムに付着し、汚染層を形成する場合も考えられる。これらの層はフィルム表面から剥離しやすいため、接着剤等により接着させる場合にフィルムのモレキュラスケールまで強力に接着させることができず、これらの層の存在がフィルムの接着性を阻害する原因となるケースも考えられる。

【0005】このため、ポリイミドフィルムの表面の接着性を改善することを目的に、種々の接着性を向上させるための表面処理を施して使用することが一般的になっており、かかる表面処理としては、例えば、火炎処理やアルカリ処理、フィルム表面にカップリング剤溶液を付着させるカップリング剤処理、フィルム表面にけい砂その他の砂を圧縮空気又は遠心力で吹き付けて処理するサンドブラスト処理などが知られている。

【0006】これらの処理の作用機構は明らかではないが、火炎処理ではフィルム表面のWBLや汚染層を蒸発・ガス化して除去し、フィルム表面を清浄化することによると考えられている。また、アルカリ処理ではアルカリ溶液によりフィルム表面のWBLや汚染層を取り除くことによると考えられている。また、カップリング剤処理ではフィルム表面にカップリング剤溶液を付着させて反応性基を導入することによると考えられ、サンドブラスト処理では凹凸を形成してフィルムと接着剤との接着面積を増加させると同時に、該表面のWBLや汚染層を

除去することによって考えられている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの従来行われている表面処理では、近年の高接着化要求を満足するほどの十分な接着強度が得られないという問題があった。

【0008】そこで、本発明者らは上記従来の問題点を解決し、安定的に優れた接着性改善効果を得ることのできるポリイミドフィルムの接着性改善方法及び接着性を改善したポリイミドフィルムを提供することを目的に鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったのである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係るポリイミドフィルムの接着性改善方法の要旨とするところは、ポリイミドフィルムの表面を水若しくは有機溶剤又は該溶液でぬらした状態で物理的機械力を加えて処理する液処理工程と、火炎処理、アルカリ処理、カップリング剤処理又は細かい粒度の研削材をフィルム表面に高速投射することによる表面処理から選択される処理によりポリイミドフィルムの表面を処理する表面処理工程とを組み合わせ任意の順序で処理することにある。

【0010】かかるポリイミドフィルムの接着性改善方法において、前記液処理工程の後に、該フィルム表面を乾燥させる乾燥工程を行うことにある。

【0011】更に、かかるポリイミドフィルムの接着性改善方法において、前記液処理工程においてポリイミドフィルムの表面を水若しくは有機溶剤又は該溶液でぬらした状態で物理的機械力を加えて処理した後に、該フィルム表面を前記有機溶剤と同じ又は異なる有機溶剤で処理し、その後、該フィルム表面を乾燥させる乾燥工程を行うことにある。

【0012】また、かかるポリイミドフィルムの接着性改善方法において、前記アルカリ処理工程においてアルカリ処理を行った後、該フィルム表面のアルカリ溶液を洗浄することにある。

【0013】更に、かかるポリイミドフィルムの接着性改善方法において、前記アルカリ処理工程においてアルカリ処理を行った後、該フィルム表面のアルカリ溶液を洗浄し、その後該フィルム表面を乾燥させる乾燥工程を行うことにある。

【0014】また、かかるポリイミドフィルムの接着性改善方法において、前記カップリング剤処理工程を行った後、該フィルム表面を乾燥させる乾燥工程を行うことにある。

【0015】また、かかるポリイミドフィルムの接着性改善方法において、前記研削材を高速投射する表面処理がサンドブラスト処理であることにある。

【0016】次に、本発明に係る接着性を改善したポリイミドフィルムの要旨とするところは、前記いずれかに記載するポリイミドフィルムの接着性改善方法により表

面処理して得られることにある。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明に係るポリイミドフィルムの接着性改善方法は、ポリイミドフィルムの表面を水若しくは有機溶剤又は該溶液でぬらした状態で物理的機械力を加えて処理する液処理工程と、火炎処理、アルカリ処理、カップリング剤処理又は細かい粒度の研削材をフィルム表面に高速投射することによる表面処理のいずれかから選択される表面処理工程とを組み合わせ処理することを特徴とし、その処理順序は任意に行われる。なお、ここでいう溶液としては、水又は有機溶剤の酸、アルカリ、シランカップリング剤の溶液が用いられる。そして、このように2工程を組み合わせ処理することにより、火炎処理、アルカリ処理、カップリング剤処理又は細かい粒度の研削材をフィルム表面に高速投射することによる表面処理を単独で処理した場合に比べて優れた接着性改善効果が得られる。

【0018】その作用機構は明らかではないが、その処理順序にかかわらず両処理効果が相乗的に働き、このように2工程を組み合わせ処理することにより予期し得ない接着性改善効果が得られ、フィルムの接着性が飛躍的に改善された。

【0019】以下に、本発明に係るポリイミドフィルムの接着性改善方法について図面に基づいて詳細に説明する。ここでいうポリイミドフィルムは、厚み数 μm の薄膜から、厚み数百 μm のシート状物も含めて広義のフィルムを意味し、ポリイミドフィルムの分子構造は問わない。

【0020】本発明を実施するための装置としては、例えば、図1に示す表面処理装置10のように、フィルムの表面を処理する表面処理工程のための装置12と液処理工程のための装置14と液処理が施されたフィルムの表面を乾燥させるための乾燥炉16から構成されたものを用いることができる。かかる装置10は、繰り出し装置18から巻取り装置20へポリイミドフィルム22を走行させる過程で、フィルムの表面を処理する表面処理工程から該表面を水若しくは有機溶剤又は該溶液でぬらした状態で物理的機械力を加えて処理する液処理工程、該表面の乾燥を行う乾燥工程へ連続的に実施できるように構成されている。なお、乾燥工程における乾燥条件としては特に制限はなく、自然乾燥をも含め経験的に適宜設定することができる。ここでは、乾燥工程のために乾燥炉16を示したが、乾燥炉16は必ずしも必要ではなく、また、乾燥炉16に変えて冷風や温風により乾燥させる装置を設けてもよい等、その他制限されない。

【0021】また、本発明においては、その処理順序は任意に行えばよく、図2に示す表面処理装置24のように、水若しくは有機溶剤又は該溶液（以下、液体という。）でぬらした状態で物理的機械力を加えて処理する液処理工程を行い、該表面の乾燥を行った後に、該表面

を処理する表面処理工程を行うことができるように、液処理工程のための装置26と乾燥炉28と表面処理工程のための装置30から構成されたものであってもよい。

【0022】ところで、本発明における表面処理工程としては、火炎処理、アルカリ処理、カップリング剤処理又は細かい粒度の研削材をフィルム表面に高速投射することによる表面処理いずれかから選択される処理によりフィルムの表面を処理する工程を挙げることができ、そのための上記表面処理装置10（又は24）における装置12（又は30）には、火炎処理装置、アルカリ処理装置、カップリング剤処理装置又はサンドブラスト処理装置のいずれかが設けられる。かかる装置12（又は30）としては従来公知の装置を用いることができる。

【0023】また、液処理工程において物理的機械力を加える手段としては、例えば、回転ブラシによるブラッシングがあるが、この他にも紙、布、不織布、バフ又はスポンジ状のものでフィルム表面を擦るようにすることも可能である。但し、生産性を考慮すると回転ブラシを用いる方が好ましい。

【0024】ここで、まず、液処理工程のための装置14（又は26）を具体的に説明すると、例えば、図3に示すように、回転ブラシ32、液体吹き付けノズル34、リンス用ノズル36、液タンク38から構成され、更には、ノズル34、36は液タンク38から循環ポンプ40、フィルター42を介して設けられていて、吹き付けた液体を液タンク38で回収して繰り返し使用することができるように構成されたものを用いることができる。かかる液処理工程においては、フィルム表面を液体で濡らした状態で回転ブラシでブラッシングすることにより、フィルム表面からWBLや汚染層が除去されるのであるが、ブラッシングするだけでは回転ブラシで除去したWBLや汚染層を構成していた微小なものがフィルム表面に残っているおそれがある。また、ブラシから発生するゴミが付着することも考えられる。そのため、リンス用ノズル36を設けて、ブラッシングした後のフィルム表面を洗浄するように構成するのが好ましい。かかる装置14（又は26）では、ポリイミドフィルムの片面を液処理することができるが、図4に示すように、回転ブラシ32とノズル34、36をポリイミドフィルム22の両側に配置して、両面を液処理できるように構成してもよい。なお、符号44はフィルム22を良好に走行させるためのフリーロールである。

【0025】回転ブラシ32を回転させる方向はフィルムの進行方向であってもよいが、特にフィルムは進行方向とは逆向きに回転させる方が処理効果が高く好ましい。そして、回転ブラシの材質は特に限定されるものではないが、フィルム表面に実用上有害な傷をつけず、耐薬品性のあるものを選択するのが好ましい。また、火炎処理によって発生する微量の副生成物やフィルム表面のアルカリ溶液、あるいはサンドブラスト処理によって発

生するフィルム上の付着物等を効果的に除去できる材質であることが好ましい。特に不織布は好ましく用いられ、更には、材質がナイロン、ポリプロピレン、ポリエステル若しくはレーヨンであることが好ましく、特にレーヨン又はポリエステルであることが好ましい。また、その線径についても特に限定せず、経験上適宜選択可能であるが、特に0.005～0.5mmであることが好ましく、更には0.01～0.05mmであることが好ましい。なお、回転ブラシの回転数、フィルムの走行速度（処理スピード）、ニップ圧、フリーロールの材質と硬度などについては特に制限されず、経験的に適宜設定すればよい。

【0026】液体としては、水、沸水又は有機溶剤が用いられ、特に有機溶剤が好ましく用いられる。また、水又は有機溶剤の酸、アルカリ、シランカップリング剤の溶液であってもよい。詳しくは、有機溶剤としては、アルカン類、アルケン類、アルコール類、ケトン類、エーテル類、ハロゲン類、カルボン酸類、アルデヒド類、アミド類等を単独で又は同一の類若しくは異なる類から2種類以上の混合物として用いることができる。特に、エタノール、メタノール、又はイソプロパノール等のアルコール類が好ましく、更にはエタノールを用いることが好ましい。なお、酸、アルカリ、シランカップリング剤の溶液としては特に限定されないが、後述するアルカリ処理、カップリング剤処理に用いるものと同じ溶液を用いることができる。

【0027】その他、液処理工程のための装置14（又は26）を上述のように液体を吹き付けるように構成するのではなく、例えば、図5（a）（b）に示すようにフィルム22を液槽46内に浸漬させて、その片面又は両面を回転ブラシ32でブラッシングするように構成してもよい。このように液体中に浸漬させて処理する場合は、ブラッシングされたフィルムが液体中を走行することによりフィルム表面が洗浄されるので、特にリンス用ノズルを設けて液体を吹き付けなくてもフィルム表面からWBLや汚染層を完全に除去することができるが、リンス用ノズルを設けて該表面を上記有機溶剤で処理してもよい。

【0028】また、図6（a）（b）に示すようにフィルム22を液槽48内で濡らした後、回転ブラシ32でその片面又は両面をブラッシングし、更にフィルム表面を洗浄する液槽50内に導入するように構成することも可能である。なお、液槽50のかわりにリンス用ノズルを設け、ブラッシングした後に液体を吹き付けるように構成してもよい。

【0029】次に、表面処理工程のための図1（又は図2）における装置12（又は30）としては、上述したように従来公知の装置を用いることができるが、以下にそれぞれの組合せによる本発明の実施例について分説し、それぞれの装置について図面に基づいて詳細に説明

する。

【0030】まず、本発明の1実施例として、液処理工程と火炎処理工程を組み合わせる場合について説明する。かかる実施例においては、図1に示す表面処理装置10を用いて火炎処理工程から液処理工程、乾燥工程の順に処理しても、あるいは図2に示す表面処理装置24を用いて、まず液処理工程、乾燥工程を行った後に火炎処理工程を行うようにしてもよい。なお、かかる火炎処理工程と液処理工程は個別に行うこともできるが、効率的にフィルムの処理を行うためには連続して処理を行うことが好ましい。

【0031】このようにして火炎処理を行った後に連続して液処理を行うことにより、あるいは液処理を行った後に連続して火炎処理を行うことにより、その処理順序にかかわらずポリイミドフィルム表面の接着強度は、火炎処理を単独で行っていた場合に比べて飛躍的に向上した。

【0032】かかる処理方法による作用機構は明らかではないが、火炎処理を単独で行った場合には、火炎処理によりフィルム表面のWBLや汚染層を蒸発・ガス化できるが、フィルム表面には条件設定が難しい火炎処理では取り除くことができないWBLや汚染層が残存することが考えられ、これがフィルムの接着性を阻害してしまうと考えられる。このことから、火炎処理を行った後に該表面に液処理を施すことにより接着性が飛躍的に向上するのは、液処理により火炎処理後に残存するフィルム表面のWBLや汚染層を除去してフィルム表面を高度に清浄化させることができるためではないかと考えられる。

【0033】また、条件設定が難しく、火炎処理条件が弱すぎると十分な処理効果が得られず、逆に処理条件が強すぎるとフィルムが劣化し本来の特性を損なう恐れがあり、処理条件を精度良く制御するのが困難であるという問題があったことから、上記処理順序とは逆に液処理を行った後に該表面に火炎処理を施した場合には、まず液処理を行ってフィルム表面を予め清浄化した後に該表面に火炎処理を施すことにより、火炎処理条件が比較的弱く、広い処理条件においても表面のWBLや汚染層を非常に安定的かつ効果的に取り除くことができ、そのために優れた接着性改善効果が得られるのではないかと考えられる。

【0034】火炎処理装置について具体的に説明すると、図7(a)に示すように、ポリイミドフィルム22の表面に炎を吹き付ける火炎処理ノズル52と、該フィルムを冷却するための冷却ロール54を備え、フィルム22はフリーロール44により冷却ロール54に接触するよう調整されており、フィルム母材への熱の影響を少なくして火炎処理を行えるように構成されている。そして、火炎処理ノズル52から吹き出される炎の長さは10～50mmになるように調整されており、かかる火炎処

理ノズル52はフィルム22から5～40mm離れた位置に配置され、炎の先端から火炎長さの1/3の位置でポリイミドフィルム22に火炎処理を施すことができるように構成されている。

【0035】火炎処理条件については特に制限はなく、フィルムを劣化することのないような条件を選択すればよい。かかる条件は経験上適宜選択可能であるが、1000～2000℃の炎を使用し、母材への熱の影響を少なくするために冷却ロールに巻き付けて処理することが好ましい。冷却ロール温度は10～100℃が好ましく、更には20～50℃が好ましい。火炎ノズルから吹き出される火炎長さは5～100mmにすることが好ましく、更には10～50mmとなるようにすることが好ましい。また、フィルムと火炎処理ノズルの距離は、フィルムが火炎先端から火炎長さの1/2までの位置、特に1/3の位置で処理できるようにすることが好ましい。

【0036】なお、図7(a)にはフィルムの片面を処理することができる火炎処理装置を示したが、図7(b)に示すようにフィルムの両面を火炎処理できるように構成してもよい。

【0037】次に、本発明の他の実施例として、液処理工程とアルカリ処理工程を組み合わせる場合について説明する。かかる実施例においても、図1に示す表面処理装置10を用いてアルカリ処理工程から液処理工程、乾燥工程の順に処理しても、あるいは図2に示す表面処理装置24を用いて、まず液処理工程、乾燥工程を行った後にアルカリ処理工程を行うようにしてもよい。但し、図2に示す装置24においては、アルカリ処理工程においてアルカリ処理を行った後にフィルム表面に残ったアルカリ溶液の洗浄を行い、その後、フィルムの乾燥を行う必要がある。

【0038】このようにしてアルカリ処理を行った後に連続して液処理を行うことにより、あるいは液処理を行った後に連続してアルカリ処理を行うことにより、その処理順序にかかわらずポリイミドフィルム表面の接着強度は、アルカリ処理を単独で行っていた場合に比べて飛躍的に向上した。なお、かかるアルカリ処理工程と液処理工程は個別に行うこともできるが、効率的にフィルムの処理を行うためには連続して処理を行うことが好ましい。

【0039】かかる処理方法による作用機構は明らかではないが、一般にポリイミドフィルムはアルカリ溶液に対して耐薬品性に乏しく、フィルム表面が長時間アルカリ溶液に接触しているとフィルム母材をも劣化させてしまう恐れがある。このため、アルカリ処理を単独で行った場合には、フィルムをアルカリ溶液から取り出した後は速やかにフィルム表面のアルカリ溶液を洗浄除去する必要がある。フィルム表面からアルカリ溶液を除去する方法としては、処理後のフィルムを水中に浸漬させることや、酸性溶液を使用してフィルム表面のアルカリ溶液

を中和する方法があるが、処理条件の適正化が非常に難しく、ポリイミドフィルムが本来有する特性を損なうことなく、充分な接着強度を有するフィルムを安定的に製造することは困難であった。このことから、アルカリ処理を行った後に該表面に液処理を施すことにより、速やかにフィルム表面のアルカリ溶液を除去しフィルム表面を高度に清浄化することができ、そのために安定して優れた接着性改善効果が得られるのではないかと考えられる。

【0040】また、前記処理順序とは逆に液処理を行った後に該表面にアルカリ処理を施した場合には、液処理を行ってフィルム表面を予め清浄化した後に、該表面にアルカリ処理を施すことにより、フィルム表面のWBLや汚染層を非常に効果的に取り除くことができ、そのために優れた接着性改善効果が得られるのではないかと考えられる。なお、液処理を行った後にアルカリ処理を行う場合には、アルカリ処理後には速やかにフィルム表面のアルカリ溶液を洗浄する洗浄工程を行うことが必要である。

【0041】アルカリ処理は、シャワーリングや液中浸漬など従来公知の多くの方法によって処理することができ、その装置としては、例えば図8に示すように、フィルム22をフリーロール44によってアルカリ処理タンク56に導入するように構成すればよい。なお、フィルム表面に残ったアルカリ溶液を洗浄する方法としては、水による洗浄や酸による中和処理など従来公知の洗浄方法を用いることができ、洗浄工程を必要とする場合は、図9に示すようにフィルム22がアルカリ処理タンク56と洗浄タンク58に順次導入されるように構成すればよい。また、図は省略するが、図2に示す表面処理装置24においては、アルカリ処理装置30の後にフィルムを乾燥させるための乾燥炉を設けてもよい。

【0042】アルカリ溶液としては、pH7以上の溶液であれば特に限定されないが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウムイオンの水酸化物やヒドラジン、炭酸塩等の溶液が用いられ、好ましくはアルカリ金属の水酸化物の水溶液が用いられ、更に詳しくは水酸化ナトリウム水溶液が好ましく用いられる。なお、これらのアルカリ溶液を上記液処理工程において用いてもよい。アルカリ溶液の種類や濃度、また処理時間は特に限定されず、経験により適宜設定することが可能であるが、例えば5wt%水酸化ナトリウム水溶液を使用した場合は、フィルムを1～100秒間、好ましくは10～30秒間浸漬させることによって効果的にWBLや汚染層を除去することができる。

【0043】次に、本発明の更に他の実施例として、液処理工程とカップリング剤処理工程を組み合わせて実施する場合について説明する。かかる実施例においては、図2に示す表面処理装置24により、まず液処理工程、乾燥工程を行った後にカップリング剤処理工程が行われ

る。なお、図2には記していないが、装置24においてカップリング剤処理後のフィルムを乾燥させるための乾燥炉を設けてもよい。

【0044】このようにして液処理を行った後に連続してカップリング剤処理を行うことにより、ポリイミドフィルム表面の接着強度は、カップリング剤処理を単独で行っていた場合に比べて飛躍的に向上した。なお、カップリング剤処理によるフィルムの接着性改善効果の作用機構は、フィルム表面にカップリング剤溶液を均一に付着させることにより、フィルムの表面成分とカップリング剤とを反応させてフィルム表面にカップリング剤溶液の皮膜を形成させ、フィルムの表面清浄を均一化させることによると考えられることから、この実施例の場合は、処理順序を逆にしたのでは液処理によってカップリング剤が洗い流されてしまうため、効果発現が難しく、接着性改善効果が薄れると考えられる。また、かかるカップリング剤処理工程と液処理工程は個別に行うこともできるが、効率的にフィルムの処理を行うためには連続して処理を行うことが好ましい。

【0045】かかる処理方法による作用機構についても明らかではないが、ポリイミドフィルムの表面特性は製膜時の条件によって著しく変化するものであると考えられ、カップリング剤処理を単独で行った場合に、同時に製造した同じフィルムに全く同等のカップリング剤処理を行った場合でも、充分な処理効果が得られない場合があったのは、そのためではないかと考えられる。このことから、液処理を行ってフィルム表面を予め清浄化した後に、カップリング剤処理を施すことにより、フィルム表面に均一にかつ安定的に反応性基を導入することができるようになると考えられる。その結果、フィルムの接着強度が飛躍的に向上するものと考えられる。

【0046】カップリング剤処理装置としては、図10に示すようにカップリング剤溶液を塗布するバーコーター60、カップリング剤溶液を入れておくカップリング剤溶液槽62、押さえロール64を備え、バーコーター60はカップリング剤溶液槽62内の溶液にその一部が浸漬されるよう構成すればよい。そして、ポリイミドフィルム22は押さえロール64によりバーコーター60に接触するように調整され、バーコーター60を回転させると、フィルム表面にカップリング剤溶液を塗布することができるよう構成されている。

【0047】このとき、バーコーター60を回転させる方向はフィルムの進行方向であっても、フィルムの進行方向とは逆向きに回転させてもよい。また、バーコーター60の基材は特に制限されず、不織布等の基材で作製したロールや、ゴムロール、綱目ロールなどを用いることができるが、フィルム表面に実用上有害な傷を付けないものが好ましい。

【0048】なお、図10にはカップリング剤溶液を付着させる手段としてバーコーター60により塗布する装

置を示したが、その他、例えばロールを用いるロールコート方式やドクタナイフを用いるスプレッド方式をはじめ、マイヤーバーコーティング、グラビアロールコーティング、リバースロールコーティング、ブラッシュコート方式、エアブレード方式、スプレーコート方式、カーテンコート方式、浸漬コート方式などその他種々の方式を挙げることができ、いかなる塗布方式により塗布してもよい。

【0049】また、本発明でいうカップリング剤としては、例えば、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、又はジルコアルミニウム系のカップリング剤が挙げられ、これらカップリング剤は単独で用いても、また数種を混合して用いても良く、経験的に設定することができるが、特にシラン系のカップリング剤を用いることが好ましい。中でも、アミノシラン系のカップリング剤が更に好ましい。これらは、分子中にポリイミドフィルムの表面成分と結合性を持つ反応性基（メトキシ基、エトキシ基など）と接着剤成分と結合性を持つ反応性基（アクリル基、アミノ基、エポキシ基など）を合わせもっており、フィルムと接着剤の結合を仲介（カップリング）し、両者間の親和性を高めることができる。

【0050】かかるカップリング剤を具体的に列挙すると、シラン系カップリング剤においては、アクリルシラン系では、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等を挙げることができる。

【0051】また、アミノシラン系では、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(フェニルメチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N, N, N-トリメチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N, N, N-トリブチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- ω (アミノヘキシル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N {N'- β (アミノエチル)}- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0052】エポキシシラン系では、 β -(3, 4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリ

シドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等を挙げることができる。

【0053】又、チタネート系カップリング剤においては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等を挙げることができる。

【0054】その他、アルミニウム系カップリング剤においては、アルキルアセトアセテート-アルミニウム-ジイソプロピレート、ジルコアルミニウム系カップリング剤においては、メタクリラトジルコアルミニートを挙げることができる。

【0055】なお、上記カップリング剤は溶媒に溶解させて溶液として用いるが、該溶媒としてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール又はこれらの混合溶媒であるソルミックス等のアルコール系溶媒、アセトン、MEK、2-ペンタノン、3-ペンタノン等のケトン系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒等が挙げられる。これらは単独で用いても、数種を混合させて用いてもよく、また水と混合して用いてもよい。特にメタノールが好ましく用いられる。なお、これらのカップリング剤溶液を上記液処理工程において用いてもよい。

【0056】また、カップリング剤溶液の濃度は、0.005wt%~30wt%であることが好ましく、更には0.01wt%~5wt%であることが好ましい。カップリング剤の濃度が高過ぎるとポリイミドフィルム表面にむらが顕われ外観上好ましくなくなり、逆にカップリング剤の濃度が低過ぎると十分な効果が発現されなくなるからである。

【0057】次に、本発明の更に他の実施例として、液処理工程と研削材を高速投射する表面処理を行う工程を組み合わせて実施する場合について、フィルム表面にけい砂その他の砂を圧縮空気又は遠心力で吹き付けて処理

するサンドブラスト処理を例に挙げて説明する。かかる実施例においては、図1に示す表面処理装置10により、まずサンドブラスト処理を行った後に液処理工程、乾燥工程が行われる。なお、この実施例の場合は処理順序にかかわらず優れた接着性改善効果が得られるが、効果的に処理するためにはサンドブラスト処理後に液処理を行うのが好ましい。また、かかるサンドブラスト処理工程と液処理工程は個別に行うこともできるが、効率的にフィルムの処理を行うためには連続して処理を行うことが好ましい。

【0058】かかる処理方法による作用機構についても明らかではないが、サンドブラスト処理はフィルム表面に凹凸を形成してフィルムと接着剤との接触面積を増加させると同時にフィルム表面のWBLや汚染層を除去して接着性を向上させる方法であるとされているが、実際にはWBLや汚染層の除去が充分ではないためではないかと考えられる。また、フィルムの強度を落とさないような処理条件に制限する必要があることも考えられる。そのために、サンドブラスト処理単独ではポリイミドフィルムの強度をおとさずにフィルムの接着強度を向上させるには限界があったと考えられる。このことから、サンドブラスト処理を行うことによりフィルム表面に凹凸を形成して接着剤との接触面積を増大させ、その後液処理を施すことによりWBLや汚染層を除去し、表面を高度に清浄化することができ、更にサンドブラスト処理後に発生したゴミを洗い流すこともできると考えられる。それにより、フィルムの接着強度が飛躍的に向上するものと考えられる。

【0059】サンドブラスト処理装置は、図11に示すように研削材を吹き付けるサンドブラスト吹き出しノズル66と、ノズル66からの吹き出し量（ブラスト量）を調整する調整弁68と、研削材を貯留するホッパー70と、圧縮空気を送り出すエアチャンバー72とを備え、サンドブラスト吹き出しノズル66は可変してポリイミドフィルム22との角度及び間隔（ブラスト角度、ブラスト距離）を調整できるようになっている。そして、ブラスト量、ブラスト角度、ブラスト距離を最適な条件に設定してサンドブラスト処理を行うことができるように構成されている。なお、図11にはフィルムの片面を処理する装置を示したが、吹き出しノズル66をフィルムの両面に配置して両面を処理できるように構成してもよい。また、このように研削材を圧縮空気によりフィルム表面に吹き付けるのではなく、高速回転する羽根車によりフィルム表面に叩きつけるようにしてもよい。

【0060】かかるサンドブラスト処理における処理条件は、処理後に研削材や被研削物がポリイミドフィルム表面に残らず、また、ポリイミドフィルムの強度が低下しないような条件にする必要があるが、かかる処理条件は経験的に適宜設定することができる。

【0061】具体的には、研削材としてはけい砂その他

の研削材が用いられるが、特には粒径が0.05～1.0mm、更には0.1～1mmのけい砂を用いることが好ましい。また、ブラスト距離は100～300mmとするのが好ましく、ブラスト角度は45～90度、更には45～60度とするのが好ましい。また、ブラスト量は1～10kg/minとすることが好ましい。サンドブラスト処理により、ポリイミドフィルム表面に該研削材や被研削物が残らないようにし、更に研削深さを制御するためである。なお、研削深さは0.01～0.1μmにとどめることが好ましく、それによりフィルムの強度が低下しないようにすることができる。

【0062】なお、研削材としてはポリイミドフィルムより硬度の高い砥粒を用いればよく、研削材を高速投射する表面処理としては、上述したサンドブラスト処理の他にも、ショットブラスト、ショットピーニング、液体ホーニングなどの方法を用いることも可能である。ショットブラスト又はショットピーニングは、研削材として砂の代わりに球状の硬粒（ショット）を用いる方法であり、ブラスト角度、ブラスト距離、ブラスト量その他、硬粒の硬度、粒度などを適正化して行えばよい。また、液体ホーニングは、これらの研削材を液体とともに高速で噴射する方法であり、該研削材が銅粒の場合には、これらを防錆剤を加えた水に混合したものが用いられる。これらの方法によっても、サンドブラスト処理と同様の効果が得られる。

【0063】このようにして本発明に係る接着性改善方法を実施することができ、かかる接着剤改善方法により表面処理されたポリイミドフィルムは、火炎処理、アルカリ処理、カップリング剤処理又は細かい粒度の研削材をフィルム表面に高速投射することによる表面処理のみにより表面処理されたポリイミドフィルムに比べて非常に優れた接着性を示した。従って、本発明の方法により接着性を改善したポリイミドフィルムは、接着剤を用いてフィルムと金属箔（銅箔等）とを強固に貼り合わせることができる。また、蒸着法、メッキ法又はスパッタ法によってフィルム表面に均一に金属層を形成することができる。すなわち、本発明に係る接着性を改善したポリイミドフィルムは、FPC等のベースフィルムとして好適に使用することができるものである。

【0064】以上、本発明に係るポリイミドフィルムの接着性改善方法について、それぞれの組合せによる実施例を分説したが、上述したように表面処理工程と液処理工程を連続的に行わずに、別工程で実施するようにしてもよい。また、図1（又は図2）における乾燥炉16（又は28）を他の乾燥装置に変えてもよく、あるいは乾燥炉を設けずに自然乾燥させるようにしてもよい等、その他、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではなく、本発明はその趣旨を逸脱しない範囲内で当業者の知識に基づき、種々なる改良、変更、修正を加えた態様で実施しうるものである。

【0065】

【実施例】以下に実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

【0066】〔実施例 1〕図1に示したものとほぼ同じ表面処理装置を用い、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルに代表される芳香族ジアミンとピロメリット酸二無水物に代表される芳香族テトラカルボン酸二無水物とから公知の方法で得られた25 μ m厚のポリイミドフィルムを用いて、火炎処理を施した後、連続的に液で濡らした状態で物理的機械力を加える液処理を施し、その後該表面を乾燥させてポリイミドフィルムの表面処理を行った。処理条件はラインスピードを4m/minとし、火炎処理部では1600℃の炎を用い、冷却ロール温度を50℃とし、火炎の先端から火炎長さの1/3のところをフィルムが走行するようにした。また、液処理部では有機溶剤としてエタノールを使用し、回転ブラシはレーヨンの不織布を基材としたもの（線径約15～30 μ m）

を用い、ニップ圧を3kg/m、回転数をフィルムの進行方向とは逆向きに250rpmとした。その後、乾燥炉で100℃×30秒乾燥させた。

【0067】このように処理したポリイミドフィルムについて、以下の方法で接着強度の評価を行った。アクリル系接着剤（デュボン（株）製“パイララックス”）を用いて上記処理フィルムと銅箔（三井金属鉱業（株）製電解銅箔“3EC”35 μ m厚）とをラミネートし、185℃×1時間で接着剤の硬化反応を行い、FCC L（フィルム・銅箔積層板）を作製した。得られたFCC Lの銅パターン幅が3mmとなるようサンプルを切り出し、引張試験器（島津製作所（株）製“S-100-C”）によりピールテストスピード50mm/minで90°剥離の引張試験を行った。n=5の平均値による測定結果を表1に示す。なお、引き剥がし後の破壊面は、すべてフィルム/接着剤界面で発生した。

【0068】

【表1】

	接着強度 (kg/cm)		接着強度 (kg/cm)		接着強度 (kg/cm)
実施例1	1.6	実施例4	1.5	比較例1	0.5
実施例2	1.6	実施例5	1.5	比較例2	0.9
実施例3	1.8	実施例6	1.5		

【0069】〔実施例 2〕液処理部において、有機溶剤としてメタノールを用いた以外は実施例1と同様にしてポリイミドフィルムの表面処理を行った。このように処理したポリイミドフィルムについて、実施例1と同様にして接着強度を評価し、n=5の平均値による測定結果を表1に示した。なお、引き剥がし後の破壊面は、すべてフィルム/接着剤界面で発生した。

【0070】〔実施例 3〕液処理部において、回転ブラシとして線径30 μ mのナイロンブラシを用いた以外は実施例1と同様にしてポリイミドフィルムの表面処理を行った。このように処理したポリイミドフィルムについて、実施例1と同様にして接着強度を評価し、n=5の平均値による測定結果を表1に示した。なお、引き剥がし後の破壊面は、すべてフィルム/接着剤界面で発生した。

【0071】〔実施例 4〕図2に示したものとほぼ同じ表面処理装置を用い、実施例1と同様の25 μ m厚のポリイミドフィルムを用いて、フィルム表面に液処理を施した後、フィルムを乾燥させ、次いで火炎処理を施し、連続的にポリイミドフィルムの表面処理を行った。処理条件はラインスピードを5m/minとし、液処理部では有機溶剤としてエタノールを使用し、回転ブラシはナイロンの不織布を基材としたもの（線径約5～30 μ m）を用い、ニップ圧を3kg/m、回転数をフィルムの進行方向とは逆向きに250rpmとした。乾燥条件としては、乾燥炉で100℃×30秒乾燥させた。また、

火炎処理部では実施例1と同様の条件で実施した。このように処理したポリイミドフィルムについて、実施例1と同様にして接着強度を評価し、n=5の平均値による測定結果を表1に示した。なお、引き剥がし後の破壊面は、すべてフィルム/接着剤界面で発生した。

【0072】〔実施例 5〕液処理部において、有機溶剤としてメタノールを用いた以外は実施例4と同様にしてポリイミドフィルムの表面処理を行った。このように処理したポリイミドフィルムについて、実施例1と同様にして接着強度を評価し、n=5の平均値による測定結果を表1に示した。なお、引き剥がし後の破壊面は、すべてフィルム/接着剤界面で発生した。

【0073】〔実施例 6〕液処理部において、回転ブラシとしてポリエステル不織布を基材としたもの（線径約5～20 μ m）を用いた以外は実施例4と同様にしてポリイミドフィルムの表面処理を行った。このように処理したポリイミドフィルムについて、実施例1と同様にして接着強度を評価し、n=5の平均値による測定結果を表1に示した。なお、引き剥がし後の破壊面は、すべてフィルム/接着剤界面で発生した。

【0074】〔比較例 1〕比較のために、実施例1で処理した25 μ m厚のポリイミドフィルムについて、表面処理を施さずに用い、実施例1と同様にして接着強度を評価し、n=5の平均値による測定結果を表1に示した。なお、引き剥がし後の破壊面は、すべてフィルム/接着剤界面で発生した。

【0075】〔比較例 2〕比較のために、実施例1で
使用した25 μ m厚のポリイミドフィルムについて、実
施例1と同じ条件で火炎処理のみを施して用い、実施例
1と同様にして接着強度を評価し、 $n=5$ の平均値によ
る測定結果を表1に示した。なお、引き剥がし後の破壊
面は、すべてフィルム／接着剤界面で発生した。

【0076】〔実施例 7〕図1に示したものとほぼ同
じ表面処理装置を用い、実施例1と同様の25 μ m厚の
ポリイミドフィルムを用いて、フィルム表面にアルカリ
処理を施した後、連続的に液処理を施し、その後該表面
を乾燥させてポリイミドフィルムの表面処理を行った。
処理条件はラインスピードを5m/minとし、アルカリ
処理部では5wt%の水酸化ナトリウム水溶液を使用し、

浸漬時間が10秒になるよう調整した。また、液処理部
では有機溶剤としてエタノールを使用し、回転ブラシは
レーヨンの不織布を基材としたもの（線径約5～20 μ
m）を用い、ニップ圧を3kg/m、回転数をフィルムの
進行方向とは逆向きに250rpmとした。乾燥条件と
しては、乾燥炉で100℃×30秒乾燥させた。このよ
うに処理したポリイミドフィルムについて、実施例1と
同様にして接着強度を評価し、 $n=5$ の平均値による測
定結果を表2に示した。なお、引き剥がし後の破壊面
は、すべてフィルム／接着剤界面で発生した。

【0077】

〔表2〕

	接着強度 (kg/cm)		接着強度 (kg/cm)		接着強度 (kg/cm)
実施例7	1.5	実施例10	1.5	比較例1	0.5
実施例8	1.5	実施例11	1.5	比較例3	1.0
実施例9	1.5	実施例12	1.5		

【0078】〔実施例 8〕液処理部において、有機溶
剤としてメタノールを用いた以外は実施例7と同様にし
てポリイミドフィルムの表面処理を行った。このように
処理したポリイミドフィルムについて、実施例1と同様
にして接着強度を評価し、 $n=5$ の平均値による測定結
果を表2に示した。なお、引き剥がし後の破壊面は、す
べてフィルム／接着剤界面で発生した。

【0079】〔実施例 9〕液処理部において、回転ブ
ラシとしてポリエステル不織布を基材としたもの（線径
約5～20 μ m）を用いた以外は実施例7と同様にし
てポリイミドフィルムの表面処理を行った。このように処
理したポリイミドフィルムについて、実施例1と同様に
して接着強度を評価し、 $n=5$ の平均値による測定結果
を表2に示した。なお、引き剥がし後の破壊面は、すべ
てフィルム／接着剤界面で発生した。

【0080】〔実施例 10〕図2に示したものとほぼ
同じ表面処理装置を用い、実施例1と同様の25 μ m厚
のポリイミドフィルムを用いて、フィルム表面に液処理
を施した後、該表面を乾燥させ、次いでアルカリ処理を
施した後、更にアルカリ溶液の洗浄とフィルムの乾燥を
行い、連続的にポリイミドフィルムの表面処理を行った
（但し、図2ではアルカリ処理後の乾燥炉を省略してい
る。）。処理条件はラインスピードを5m/minとし、
液処理部では有機溶剤としてエタノールを使用し、回転
ブラシはレーヨンの不織布を基材としたもの（線径約5
～30 μ m）を用い、ニップ圧を3kg/m、回転数をフ
ィルムの進行方向とは逆向きに250rpmとした。また、
アルカリ処理部では実施例7と同様の条件で実施し、
アルカリ溶液の洗浄には水を使用した。また、乾燥
条件としては、いずれも乾燥炉で100℃×30秒乾燥
させた。このように処理したポリイミドフィルムについ

て、実施例1と同様にし接着強度を評価し、 $n=5$ の
平均値による測定結果を表2に示した。なお、引き剥が
し後の破壊面は、すべてフィルム／接着剤界面で発生し
た。

【0081】〔実施例 11〕液処理部において、有機
溶剤としてメタノールを用いた以外は実施例10と同様
にしてポリイミドフィルムの表面処理を行った。このよ
うに処理したポリイミドフィルムについて、実施例1と
同様にして接着強度を評価し、 $n=5$ の平均値による測
定結果を表2に示した。なお、引き剥がし後の破壊面
は、すべてフィルム／接着剤界面で発生した。

【0082】〔実施例 12〕液処理部において、回転
ブラシとして線径30 μ mのナイロンブラシを用いた以
外は実施例10と同様にし接着強度を評価し、 $n=5$ の
平均値による測定結果を表2に示した。なお、引き剥
がし後の破壊面は、すべてフィルム／接着剤界面で
発生した。

【0083】〔比較例 3〕比較のために、実施例1で
使用した25 μ m厚のポリイミドフィルムについて、実
施例7と同じ条件でアルカリ処理のみを施して用い、実
施例1と同様にし接着強度を評価し、 $n=5$ の平均値
による測定結果を、比較例1の結果とともに表2に示し
た。なお、引き剥がし後の破壊面は、すべてフィルム／
接着剤界面で発生した。

【0084】〔実施例 13〕図2に示したものとほぼ
同じ表面処理装置を用い、実施例1と同様の25 μ m厚
のポリイミドフィルムを用いて、フィルム表面に液処理
を施した後、該表面を乾燥させ、次いでカップリング剤
処理を施した後、更に該表面の乾燥を行い、連続的にポ

リイミドフィルムの表面処理を行った(但し、図2ではカップリング剤処理後の乾燥炉を省略している。)。処理条件はラインスピードを5m/minとし、液処理部では実施例10と同様の条件とし、液処理後の乾燥条件は乾燥炉で100℃×30秒乾燥させた。また、カップリング剤処理部では、カップリング剤溶液としてγ-アミノプロピトリエトキシシラン(シランカップリング剤KBE903;信越化学工業(株)製)の0.1wt%メタノール溶液をフィルムの進行方向と逆方向に250rpmで回転するバーコーターで塗布した。カップリング剤処理後の乾燥条件は乾燥炉で80℃×1分間乾燥させた。このように処理したポリイミドフィルムについて、実施例1と同様にして接着強度を評価し、n=5の平均値による測定結果を表3に示した。なお、引き剥がし後の破壊面は、すべてフィルム/接着剤界面で発生した。

【0085】

【表3】

	接着強度 (kg/cm)		接着強度 (kg/cm)
実施例13	1.5	比較例1	0.5
実施例14	1.5	比較例4	1.0
実施例15	1.5		

【0086】〔実施例 14〕液処理部において、有機溶剤としてメタノールを用いた以外は実施例13と同様にしてポリイミドフィルムの表面処理を行った。このように処理したポリイミドフィルムについて、実施例1と同様にして接着強度を評価し、n=5の平均値による測定結果を表3に示した。なお、引き剥がし後の破壊面は、すべてフィルム/接着剤界面で発生した。

【0087】〔実施例 15〕液処理部において、回転ブラシとしてポリエステル不織布を基材としたもの(線径約5~20μm)を用いた以外は実施例13と同様にしてポリイミドフィルムの表面処理を行った。このように処理したポリイミドフィルムについて、実施例1と同様にして接着強度を評価し、n=5の平均値による測定結果を表3に示した。なお、引き剥がし後の破壊面は、すべてフィルム/接着剤界面で発生した。

【0088】〔比較例 4〕比較のために、実施例1で使用了25μm厚のポリイミドフィルムについて、実施例13と同様の条件でカップリング剤処理のみを施して用い、実施例1と同様にして接着強度を評価し、n=5の平均値による測定結果を、比較例1の結果とともに表3に示した。なお、引き剥がし後の破壊面は、すべてフィルム/接着剤界面で発生した。

【0089】〔実施例 16〕図1に示したものとほぼ同じ表面処理装置を用い、実施例1と同様の25μm厚のポリイミドフィルムを用いて、フィルム表面にサンドブラスト処理を施した後、連続的に液処理を施し、更に該表面を乾燥させてポリイミドフィルムの表面処理を行

った。処理条件はラインスピードを2m/minとし、サンドブラスト処理部では加圧一段式で粒径0.1~1mmのけい砂を使用し、吹き出しノズルとポリイミドフィルムとの角度、間隔をそれぞれ45度、100mmとした。吹き出し量は調整弁により6kg/minとした。また、液処理部では実施例1と同様の条件で実施し、乾燥条件としては、乾燥炉で100℃×30秒乾燥させた。このように処理したポリイミドフィルムについて、実施例1と同様にして接着強度を評価し、n=5の平均値による測定結果を表4に示した。なお、引き剥がし後の破壊面は、すべてフィルム/接着剤界面で発生した。

【0090】

【表4】

	接着強度 (kg/cm)		接着強度 (kg/cm)
実施例16	1.5	比較例1	0.5
実施例17	1.5	比較例5	0.8

【0091】〔実施例 17〕液処理部において、有機溶剤としてメタノールを用い、回転ブラシの回転数を150rpmとした以外は実施例16と同様にしてポリイミドフィルムの表面処理を行った。このように処理したポリイミドフィルムについて、実施例1と同様にして接着強度を評価し、n=5の平均値による測定結果を表4に示した。なお、引き剥がし後の破壊面は、すべてフィルム/接着剤界面で発生した。

【0092】〔比較例 5〕比較のために、実施例1で使用了25μm厚のポリイミドフィルムについて、実施例16と同様の条件でサンドブラスト処理のみを施して用い、実施例1と同様にして接着強度を評価し、n=5の平均値による測定結果を、比較例1の結果とともに表4に示した。なお、引き剥がし後の破壊面は、すべてフィルム/接着剤界面で発生した。

【0093】

【発明の効果】本発明に係るポリイミドフィルムの接着性改善方法は、ポリイミドフィルムの表面を水若しくは有機溶剤又は該溶液でぬらした状態で物理的機械力を加えて処理する液処理工程と、火炎処理、アルカリ処理、カップリング剤処理又は細かい粒度の研削材をフィルム表面に高速投射することによる表面処理から選択される表面処理工程とを組み合わせ任意の順序で処理することを中心とし、このように2工程を組み合わせることにより、従来よりも接着性改善効果が飛躍的に向上する。従って、かかる方法により表面処理されて接着性を改善したポリイミドフィルムは優れた接着性を示し、FPCのベースフィルムとして好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るポリイミドフィルムの接着性改善方法を実施するための表面処理装置を示した概略説明図

である。

【図2】本発明に係るポリイミドフィルムの接着性改善方法を実施するための他の表面処理装置を示した概略説明図である。

【図3】図1又は図2における液処理工程のための装置の構成を示した説明図である。

【図4】図1又は図2における液処理工程のための装置の他の構成を示した説明図である。

【図5】図1又は図2における液処理工程のための装置の更に他の構成を示した説明図であり、図(a)は片面処理、(b)は両面処理のための装置である。

【図6】図1又は図2における液処理工程のための装置の更に他の構成を示した説明図であり、図(a)は片面処理、(b)は両面処理のための装置である。

【図7】図1又は図2における表面処理工程のための装置として火炎処理装置の構成を示した説明図であり、図(a)は片面処理、(b)は両面処理のための装置である。

【図8】図1又は図2における表面処理工程のための装置としてアルカリ処理装置の構成を示した説明図である。

【図9】図1又は図2における表面処理工程のための装置としてアルカリ処理装置の他の構成を示した説明図である。

【図10】図1又は図2における表面処理工程のための装置としてカップリング剤処理装置の構成を示した説明図である。

【図11】図1又は図2における表面処理工程のための装置としてサンドブラスト処理装置の構成を示した説明図である。

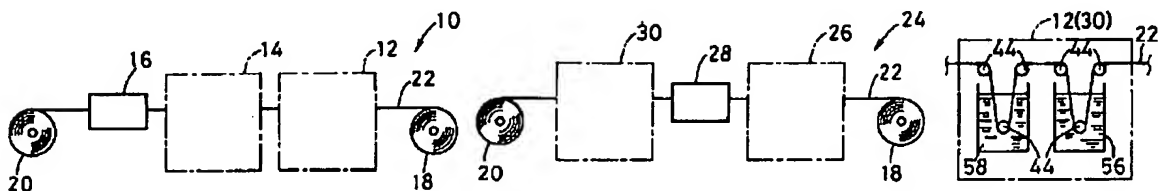
【符号の説明】

- 10、24；表面処理装置
- 12、30；表面処理工程のための装置
- 14、26；液処理工程のための装置
- 16、28；乾燥炉
- 18；繰り出し装置
- 20；巻取り装置
- 22；ポリイミドフィルム
- 32；回転ブラシ
- 34；液吹き付けノズル
- 36；リンス用ノズル
- 44；フリーロール
- 52；火炎処理ノズル
- 54；冷却ロール
- 56；アルカリ処理タンク
- 58；洗浄タンク
- 60；バーコーター
- 62；カップリング剤溶液槽
- 64；押さえロール
- 66；サンドブラスト吹き出しノズル
- 68；調整弁
- 70；ホッパー
- 72；エアチャンバー

【図1】

【図2】

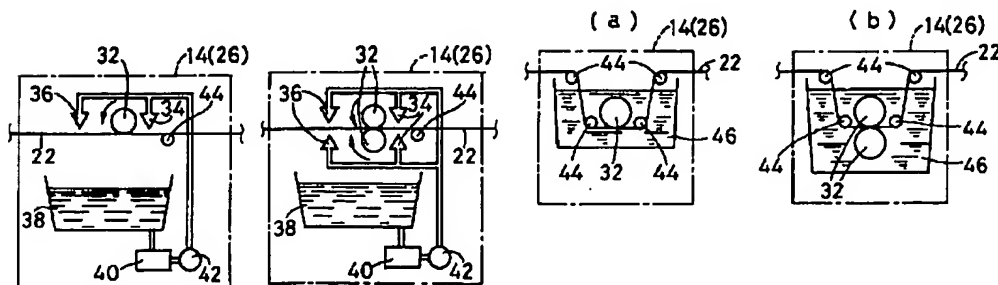
【図9】



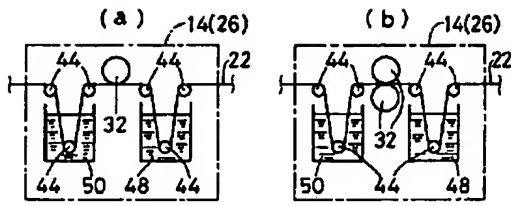
【図5】

【図3】

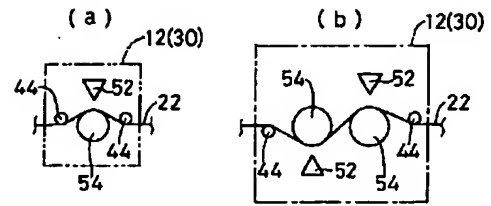
【図4】



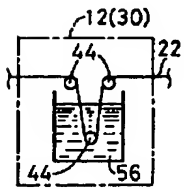
【図6】



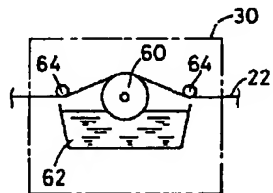
【図7】



【図8】



【図10】



【図11】

